

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-158210

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 21/02				
B 2 2 D 27/20		B 7011-4E		
C 2 2 C 1/02		Q		

審査請求 未請求 請求項の数5(全14頁)

(21)出願番号 特願平4-244259

(22)出願日 平成4年(1992)8月19日

(71)出願人 000004743

日本軽金属株式会社  
東京都港区三田3丁目13番12号

(71)出願人 000152402

株式会社日軽技研  
東京都港区三田3丁目13番12号

(72)発明者 名和田 進

静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号  
株式会社日軽技研内

(72)発明者 青木 一男

静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号  
株式会社日軽技研内

(74)代理人 弁理士 小橋 信淳 (外1名)

最終頁に続く

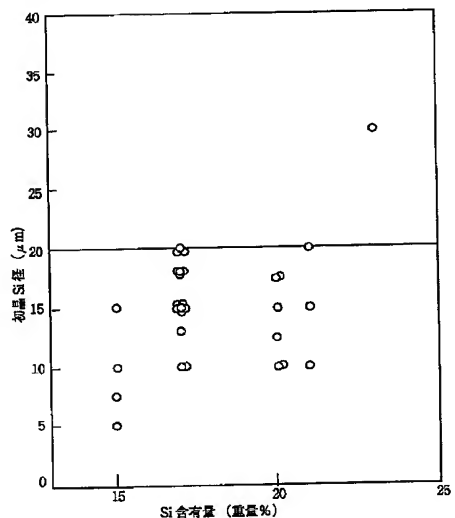
(54)【発明の名称】 加工性に優れた過共晶Al-Si合金及び製造方法

(57)【要約】

【目的】 初晶Siを微細化することにより、過共晶Al-Si合金の加工性、切削性等を改善する。

【構成】 この過共晶Al-Si合金は、Si:13~21重量%、Ca:6~120ppm及びP:40~130ppmを含有し、P/Caが重量比で0.6~6の範囲に調整されている。また、初晶Siの粒径は、20μm以下である。過共晶Al-Si合金の溶湯に含まれているP及びCaの重量比P/Caを鑄造直前の状態で0.6~6の範囲になるように調整し、溶湯を鑄造する。重量比P/Caは、溶解原料の成分調整、P原料及びCa原料の添加量と添加時期、合金溶解温度、溶湯保持温度と時間、脱ガス条件、鑄造温度等の操業条件によって調整される。

【効果】 Ca及びPの相乗作用により初晶Siが微細化され、加工性、切削性、耐摩耗性の良好な過共晶Al-Si合金が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si:13~21重量%, Ca:6~120ppm及びP:40~130ppmを含有し、P/Caが重量比で0.6~6の範囲にあることを特徴とする加工性に優れた過共晶Al-Si合金。

【請求項2】 初晶Siの粒径が20μm以下である請求項1記載の過共晶Al-Si合金。

【請求項3】 過共晶Al-Si合金の溶湯に含まれているP及びCaを、鋳造直前のP含有量が40~130ppm, Ca含有量が6~120ppmで且つP/Caの重量比が0.6~6の範囲になるように調整し、前記溶湯を鋳造することを特徴とする過共晶Al-Si合金の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の重量比P/Caが、溶解原料の成分調整、P原料及びCa原料の添加量と添加時期、合金溶解温度、溶湯保持温度と時間、脱ガス条件、鋳造温度等の操業条件によって調整される過共晶Al-Si合金の製造方法。

【請求項5】 合金を溶解した後、傾、溜り等でCaを添加する請求項3記載の過共晶Al-Si合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、初晶Siを微細化することにより加工性を向上させた過共晶Al-Si合金及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコンを12.6重量%以上含有する過共晶Al-Si合金は、熱膨張係数が小さく、耐熱性にも優れている。また、溶湯が凝固する際に高硬度の初晶シリコンが晶出するため、耐摩耗性が要求されるピストン、クランクケース、ブレーキドラム、シリンダーライナー等の内燃機関用部品として使用されている。過共晶Al-Si合金は、硬質の初晶Siが晶出することにより起因して優れた耐摩耗性を呈するが、初晶Siが大きく成長した鋳造組織になり易い。この状態で加工を施すと、初晶Siやアルミニウムマトリックスとの界面等に亀裂が入り、目的とする製品が得られないばかりでなく、機械的性質も十分でない。特に、切削加工等の際に、初晶Siに起因するカジリが発生する欠点がある。初晶Siは、急冷凝固によって微細化される。たとえば、粉末法を採用したり、特開昭52-129607号公報にみられるように溶湯圧延法によってアルミニウム合金溶湯を急冷凝固し、鋳造組織の微細化を図っている。

【0003】アルミニウム合金溶湯をP処理することによっても、初晶Siを微細化することができる。P添加によって初晶Siを微細化し、加工性及び機械的性質の改善を図っている。添加されたPは、金属間化合物Al<sub>3</sub>Pを形成し、この金属間化合物Al<sub>3</sub>Pが初晶Siの微細

化に作用するものと考えられている。たとえば、特開昭52-153817号公報では、ヘキサメタリン酸ナトリウム及びアルミナの融合物をアルミニウム合金溶湯に添加し、初晶Siの偏析を抑制し鋳造組織の微細化を図っている。また、特開昭60-204843号公報では、Cu-P合金、赤燐、リン酸ソーダ、リン酸カルシウム等の燐含有物質で16~25重量%のシリコンを含有する過共晶アルミ-Si合金を処理することが紹介されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、金型鋳造、DC鋳造のようにインゴットを経る方法においては、P添加のみでは微細化が不十分な場合が多く、特に押出し材、鍛造材等として使用するとき、加工時における初晶Siの割れが問題となる。初晶Siを微細化するP添加の作用は、過共晶Al-Si合金がNa又はCaを含むとき失われがちである。この点に關し、たとえば、財団法人素形材編集「昭和59年度ハイシリコン・アルミニウム合金ダイカストの開発研究報告書(Ⅰ)」第24~25頁では、次のように説明されている。過共晶Al-Si合金に含まれているNa及びCaがPと反応してNa<sub>3</sub>P及びCa<sub>3</sub>Pを形成し、初晶Siの微細化に作用するAl<sub>3</sub>Pの生成が妨げられる。

【0005】そのため、初晶Siの微細化を狙ったP添加は、適用対象がNaやCaをなるべく含まない過共晶Al-Si合金に限られていた。Caは、共晶Siを改良する作用を呈し、亜共晶合金の引張り特性や衝撃値等の性質を改善する有効な合金元素である。しかし、過共晶Al-Si合金においては、Caが初晶Si微細化のため添加されるPの作用を阻害することと、逆にPがCaによる共晶組織の改良作用を阻害することから、Caは過共晶Al-Si合金に添加されることがなかった。そのため、この系の合金において、初晶Siの更なる微細化によって加工性を向上しようとするとき、P処理のみでは不十分であり、特殊な設備を必要とする溶湯圧延法等の急冷凝固法に類らざるを得ない。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、CaとPとの間で添加時期の調整や成分バランス等を図り、急冷凝固を行わない金型鋳造、DC鋳造等においても初晶Siが十分に微細化され、加工性、機械的性質等に優れた過共晶Al-Si合金を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の過共晶Al-Si合金は、その目的を達成するため、Si:13~21重量%, Ca:6~120ppm及びP:40~130ppmを含有し、P/Caが重量比で0.6~6の範囲にあることを特徴とする。特に、初晶Siは、粒径が20μm以下であることが好ましい。

【0007】この過共晶Al-Si合金は、過共晶Al

—Si 合金の溶湯に含まれているP及びCaを、鑄造直前のP含有量が40～130ppm、Ca含有量が6～120ppmで且つP/Caの重量比が0.6～6の範囲になるように調整し、前記溶湯を鑄造することにより製造される。ここで、重量比P/Caは、溶解原料の成分調整、P原料及びCa原料の添加量と添加時期、合金溶解温度、溶湯保持温度と時間、脱ガス条件、鑄造温度等の操業条件によって調整される。

【0008】

【作 用】過共晶Al—Si合金にPを添加すると、Al<sub>2</sub>P化合物が形成される。このAl<sub>2</sub>P化合物が初晶Siの核として働き、鑄造組織の微細化が行われる。従来では、この系にCaを添加するとき、Ca—P化合物が生成し、有効なAl<sub>2</sub>P核が減少するため、Pによる微細化効果が阻害されるものと説明されている。ところが、本発明者等は、過共晶Al—SiにP及びCaを同時添加したとき、P単独添加の場合に比較して初晶Siが著しく微細化されていることを実験的に確認した。初晶Siが微細化した鑄造組織をXMAにより調査したところ、多くの場合にCaがPと共存していた。このことは、Ca添加によりCa—P化合物が形成されるが、Ca—P化合物が好ましい状態にあるとき、従来の説明とは異なり、初晶Siの晶出により有効な核として働くことを示唆している。

【0009】本発明者等は、この初晶Siの微細化メカニズムを次のように推察した。Al—P系、Cu—P系、Ni—Cu—P系等の母合金或いはP化合物等として過共晶Al—Si合金に添加されたPは、金属間化合物Al<sub>2</sub>Pとして溶湯中に存在している。この溶湯を鑄造した場合、従来説明されているようにAl<sub>2</sub>Pが初晶Siの核として働く。これに対し、P及びCaが共存する場合、Al<sub>2</sub>Pの他に多数のCa—P化合物が形成される。Ca—P化合物は、Al<sub>2</sub>Pに比較して、初晶Siが晶出するときに有効な結晶核として働き、初晶Siを一層微細化する。しかし、溶湯を高温に長時間保持すると、酸化等によってCaが系外に去り、溶湯中のCaが不足するようになる。その結果、有効な結晶核Ca—Pの個数が減少し、Al<sub>2</sub>Pが再び主な結晶核として働くようになり、初晶Siの微細化が不十分になる。

【0010】Ca—P化合物を初晶Siの核として働かせるためには、鑄造直前のアルミニウム合金溶湯における重量比P/Caを0.6～6の範囲に調整することが必要である。鑄造直前の重量比P/Caを0.6～6に維持する限り、たとえば次に掲げる何れの方法を採用しても、或いはこれらの方法を組合せて採用しても、従来のP処理に比較して一層微細化した鑄造組織が得られる。

① 溶解開始から鑄造までの過程におけるCa及びPの消耗を考慮し、所定量のCa及びPを予め溶解原料に配合する方法。

② 所定量のPを含有する過共晶Al—Si合金を溶解、鑄造して鋳塊を得る工程で、過共晶Al—Si合金を溶解した後でCaを添加する方法。

③ Ca及びPを含まない過共晶Al—Si合金を溶解した後で、所定量のCa及びPを同時に又は相前後して添加する方法。

④ 前掲①～③の何れかでCa及びPを含有させた過共晶Al—Si合金を鑄造直前に成分分析し、Ca及びPが不足する場合には、不足分を追加添加する方法。

⑤ 前掲①～③の何れかでCa及びPを含有させた過共晶Al—Si合金を鑄造直前に成分分析し、Ca含有量が過剰な場合には、溶湯温度を高くするか或いは保持時間を長くすることによってCa含有量を低下させる方法。

【0011】これまで、Caは、P処理による微細化効果を阻害し、初晶Siの微細化に有害であるとされていた理由は、P/Ca比、Si含有量に対するCa及びPの含有量（添加量と異なる）、溶解から鑄造するまでの時間、鑄造温度、初晶Si晶出温度域での冷却速度等に関する検討が不十分であったことに起因するものと考えられる。すなわち、何れかの条件が適当でなく、Ca—P化合物が有効な核として働かない状態にあったことが原因として掲げられる。そこで、本発明者等は、これら条件に関して詳細な検討を行った。

【0012】Caの添加

Caは、溶解原料に予め含ませることで、或いは溶解した過共晶Al—Si合金に添加する方法の何れによっても、過共晶Al—Si合金に含ませることができる。何れの場合においても、Caは、溶解や保持過程における損耗が激しいので、添加量ではなく含有量を把握することが必要である。なお、Caは、Caを含有するAl—Ca系等の母合金、化合物、混合物等として塊状、棒状、線状、粉末状、顆粒状、溶融状等の形態で添加される。Ca含有量を高精度にコントロールする上からは、溶解後の過共晶Al—Si合金に所定量のCaを添加することが好ましい。すなわち、溶解前にCaを配合すると、溶解、高温保持、脱ガス処理等の工程でCaが損耗し、鋳塊中のCa含有量を正確にコントロールすることが難しくなる。特に、連続鑄造のように大量のメタルを取り扱う場合、目標とするCa含有量が得られず、不良となる確率が高くなる。また、鋳塊に移行するCaの歩留りが低い場合、損耗分を見込んだり多量のCaを添加することも必要になる。

【0013】溶解後の過共晶Al—Si合金にCaを添加するとき、鋳塊におけるCa含有量を比較的確にコントロールすることができ、初晶Siの微細化も目標通り行われる。たとえば、溶解原料にCaを冷材として配合し、溶解直後に鑄造したとき、Caの歩留りは45～85%の範囲で大きくばらついた。これに対し、溶解後の過共晶Al—Si合金にCaを添加し、直ちに鑄造し

たとき、Caの歩留りが76〜94%に向上すると共に、鋳塊のCa含有量に大きなバラツキがなくなった。鋳造直前の過共晶Al-Si合金における重量比P/Caが0.6〜6.0の範囲にあるとき、Ca-P化合物の微細化作用が効果的に発揮される。しかし、Ca含有量は、過共晶Al-Si合金を溶湯の状態では保持すると次第に減少し、それに伴ってP/Caが増加する。また、Ca含有量の減少率は、過共晶Al-Si合金溶湯が高温になるほど大きくなる。そこで、鋳造に先立ってCa含有量を所定範囲に調整した後、長い保持時間をお

10 かつに鋳造することが好ましい。  
【0014】なお、Ca含有量が減少し、重量比P/Caが6.0を超えると、Ca-P化合物の微細化作用が不十分である。また、重量比P/Caが0.6未満でも、微細化効果が得られなくなる。Ca含有量が更に増加しP/Caが低くなると、初晶Siは、Ca無添加の場合よりもむしろ粗くなる。重量比P/Caが0.6未満になると、Ca-P化合物中のCa濃度も上がり、これが初晶Siの結晶核として働かない好ましくない状態になるものと考えられる。その結果、従来報告されているようにP処理による微細化作用が阻害される。また、Ca含有量が120ppmを超えると、重量比P/Caが0.6未満であれば初晶Siが微細化するが、溶湯の流動性が著しく低下し、湯境い等の鋳造欠陥が発生し易くなる。この点から、Ca含有量の上限は、120ppmに設定される。他方、Ca含有量の下限は、P=6CaとP=40の交点B（図7参照）における値から、6ppmに設定した。

#### 【0015】Pの添加

30 Pは、Caに比較して反応性が低い。そのため、溶解原料に予めPを配合させておいても、或いは溶解後にPを添加しても、P添加による効果は実質的に変わらない。したがって、Pの添加時期は、次の①〜④の何れであっても良い。また、予め所定量のPを含有する過共晶Al-Si合金又は溶解原料を溶解した後、Ca添加に相前後して残りのPを添加することもできる。Pは、P含有母合金、化合物、混合物等を塊状、棒状、線状、粉末状、顆粒状、溶融状等の形態で添加される。

① Pを含む過共晶Al-Si合金又は溶解原料の調整  
→溶解→ Ca添加 → 鋳造

② Pを含まない過共晶Al-Si合金又は溶解原料の調整  
→溶解→ Ca及びPの同時添加 → 鋳造

③ Pを含まない過共晶Al-Si合金又は溶解原料の調整  
→溶解P添加 → Ca添加 → 鋳造

④ Pを含まない過共晶Al-Si合金又は溶解原料の調整  
→溶解  
Ca添加 → P添加 → 鋳造

【0016】P含有量は、Ca-P化合物による初晶S

iの微細化を促進させる上で、40〜130ppmの範囲に維持することが必要である。P含有量は、Ca含有量と異なり、過共晶Al-Si合金を溶湯状態のままでは保持しても、保持時間による大きな影響を受けることなく、減少量は小さい。なお、P含有量が40ppm未満では、初晶Siを微細化する作用が不十分である。しかし、130ppmを超えるP含有量では、初晶Siを微細化する効果があるものの、合金溶湯の流動性が低下し、湯境い等の鋳造欠陥が発生し易くなる。また、Pの濃度が高くなると溶解歩留りが極端に低下するので、130ppm以上のPを含有させることは非常に困難である。

#### 【0017】P/Ca比

P/Ca比は、微細化効果に大きな影響をもつ因子である。P/Caを重量比で0.6〜6の範囲に維持することにより、初晶Siの微細化に有効なCa-P化合物が生成されるものと推察される。すなわち、生成したCa-P化合物が微細な核として合金中に均一分散し、この核を起点として初晶Siが晶出する。その結果、微細な鋳造組織が得られる。P/Ca重量比が0.6未満では、初晶Siの結晶核として働く作用をもたないCa濃度の高いCa-Pが形成され、長時間溶湯保持等によってCa-P化合物中のCaが減少すると好ましい状態になり、結晶核としての作用を呈するものと考えられる。逆に、P/Ca重量比が6を超えると、Caが不足し、形成されるCa-P化合物の個数が不足する。

#### 【0018】Si含有量

Ca及びPにより初晶Siが微細化する現象は、Si含有量が13〜21重量%の範囲にある過共晶Al-Si合金にみられる。Si含有量が大きくなるほど、より多量のCa及びPを含有させることが必要になることは勿論、鋳造条件を厳格にコントロールすることが要求される。しかも、Si含有量に応じて微細化効果が低くなる。そこで、Si含有量の上限を21重量%に設定した。また、過共晶Al-Si合金の特性を得るため、Si含有量の下限を13重量%に設定した。

#### 【0019】溶解温度

Ca及びPの微細化作用を有効に発揮させる上で、Siが十分に溶解するように過共晶Al-Si合金溶湯を760〜850℃の温度範囲で溶解することが好ましい。溶湯温度は、Si含有量に比例して高く設定される。しかし、過度の高温で溶解することは、溶解のためのエネルギー損失を招くばかりでなく、鋳造までの工程における条件に変動を来し易い。そこで、溶解温度の上限を、850℃に設定する。

#### 【0020】溶湯保持時間

Caによる微細化作用は、重量比P/Caが0.6を超えるCaを含有させた過共晶Al-Si合金ではCa添加直後に現れる。この微細化作用は、合金溶湯を長時間保持すると消失する。Caの作用が消失する時間は、C

a含有量や保持温度にもよるが、おおよそ60〜600分である。この点で、Ca含有量を重量比P/Caが0.6〜6.0となる設定範囲に調整した後、長時間の保持工程をおこなうことなく鋳造工程に入ることが好ましい。他方、重量比P/Caが0.6を下回るように過剰のCaを含有させた過共晶Al-Si合金では、Caによる微細化作用は、Caの添加直後には現れず、合金溶湯をある時間保持した後に現れる。いわゆる潜伏期間が存在する。潜伏期間は、添加直後のCa含有量が大きくなるほど長くなる。たとえば、61ppmのP及び180ppmのCaを含有させた過共晶Al-Si合金を760℃に保持したとき、約100分後にCaによる微細化作用が発現する。

【0021】多量のCaを含有させた場合にみられる潜伏期間は、合金溶湯を保持する間にCaが減少し、その結果重量比P/Caが0.6以上に増加することに由来するものと考えられる。すなわち、重量比P/Caが0.6以上になったとき、初めてCaによる微細化作用が発揮される。更に合金溶湯を長時間保持すると、Ca含有量の減少に伴って重量比P/Caが0.6を超えると、微細化作用が消失する。このことは、Caの減少に伴って、初晶Siの晶出に有効な核として働くCa-P化合物の個数が不足することを示唆している。

【0022】Ca含有量が多い場合、重量比P/Caが0.6以上になるまでの溶湯保持時間が長くなるので、一般に設定範囲にCa含有量をコントロールすることが難しくなる。しかし、大型の溶解炉を使用して多量の合金を生産する場合、準備や鋳造に長時間を要する。このような場合には、この潜伏期間及び潜伏期間後にCaが減少して重量比P/Caが6.0を超えるまでの長い微細化に有効な期間を利用することもできる。すなわち、鋳造を行うまでの時間が長い場合、Caを過剰に添加しておき、鋳造時点で重量比P/Caが0.6〜6.0の範囲に入るように調整する。

【0023】鋳造温度  
高い冷却速度によって初晶Siを微細化する点では、鋳造温度をなるべく高く設定することが好ましい。しかし、合金溶湯が高温になるほどCaの損耗が激しくなり、鋳造時にCa含有量を制御することが難しくなる。そこで、鋳造温度は、高い冷却速度による微細化効果が得られる範囲で、可能な限り低くすることが好ましい。具体的には、Si含有量等の過共晶Al-Si合金の成分及び含有量にもよるが、Al-Si二元系状態図の液相線+ (70〜170)℃の温度範囲に鋳造温度を設定する。たとえば、Siを15重量%含有する過共晶Al-Si合金では鋳造温度を680℃以上に、Siを17重量%含有する過共晶Al-Si合金では鋳造温度を7

10℃以上に、Siを20重量%含有する過共晶Al-Si合金では鋳造温度を760℃以上に設定する。

【0024】Ca含有量は、他の製造条件によっても変化する。特に、脱ガス処理によってCa含有量は大きく低下する。このときのCa含有量の低下は、脱ガスに使用するガスの種類や脱ガス時間等によって異なった傾向を示す。そこで、予め脱ガス条件に対応したCa含有量の変化率を求めておき、この変化率に基づいてCa含有量をコントロールすることが好ましい。本発明の過共晶Al-Si合金は、性質改善元素として6.0重量%以下のCu、2.0重量%以下のMg、3.0重量%以下のNi、2.0重量%以下のMn、1.5重量%以下のFe、3.0重量%以下のZn、0.3重量%以下のTi等を含むことができる。Cuは、強度、特に高温強度を向上させる。Mgは、強度を向上させる。Niは、高温強度の向上に有効である。Mn、Fe、Zn、Ti等は、何れも強度を改善する合金元素である。また、Zr、Cr、V、Co等の不純物元素は、0.5重量%以下に規制することが好ましい。

【0025】

【実施例】

実施例1：アルミニウム合金A390にCa及びPを種々の割合で配合し、ルツボ炉で溶解した。CaはAl-5%Ca母合金冷材として、PはCu-P母合金冷材として、目標組成がSi：17重量%、Cu：4.5重量%及びMg：0.6重量%となるように溶解原料に配合した。溶解温度は、Siが完全に溶解する800℃に設定した。得られた合金溶湯を30分間保持した後、内径18mm及び高さ90mmの金型で鋳造した。得られた鋳塊について、Ca含有量及びP含有量を分析し、初晶Siとの関係を調査した。調査結果を示す表1において、試験番号1は、Caを添加することなくP処理のみで初晶Siの微細化を図った例である。この場合、初晶Siは、かなり粗い粒径となっている。他方、約60ppmのCaを含有させた試験番号2及び3では、初晶Siが15μm及び18μmと極めて微細化されていた。このことから、Ca及びPの共存が初晶Siの微細化に有効であることが判る。

【0026】Caを150ppmと過剰に含有させた試験番号4では、P単独添加の試験番号1に比較して、むしろ初晶Siが粗くなっている。これは、CaによってPの微細化作用が阻害されたことを示唆する。同じ試験番号4の合金溶湯を更に760℃で1時間保持したところ、試験番号5にみられるように、Ca含有量が89ppmまで減少すると共に、Ca及びPの共存による初晶Siの微細化作用が発現されている。

【表1】

表1：初晶Siの粒径に及ぼすCa及びP含有量の影響（Al-17%Si）

試験番号	鋳造温度(℃)	Ca分析値(ppm)	P分析値(ppm)	初晶Siの粒径	P/Ca比	適用
1	760	1	76	35 $\mu$ m	76	比較例
2	"	59	53	15	0.9	実施例
3	"	64	50	18	0.8	"
4	"	150	83	40	0.55	比較例
5	"	89	76	15	0.85	実施例

【0027】実施例2：Si：21重量%，Cu：1重量%，Mg：1重量%及びNi：1重量%を含有するアルミニウム合金について、実施例1と同様にCa及びPの影響を調査した。調査結果を示す表2において、試験番号6は、P処理によって初晶Siの微細化を図ったも\*20

\*のであるが、30 $\mu$ mと粗い初晶Siが生成されていた。これに対し、Ca及びPの共存によって初晶Siを微細化した試験番号7では、初晶Siの粒径が10 $\mu$ mと微細化されていた。

【表2】

表2：初晶Siの粒径に及ぼすCa及びP含有量の影響（Al-21%Si）

試験番号	鋳造温度(℃)	Ca分析値(ppm)	P分析値(ppm)	初晶Siの粒径	P/Ca比	適用
6	800	1	115	30 $\mu$ m	115	比較例
7	"	79	121	10	1.5	実施例

【0028】実施例3：Cu-P母合金冷材としてPのみを溶解原料に添加したアルミニウム合金A390、及びそれぞれCu-P母合金冷材及びAl-Ca母合金冷材としてP及びCaを溶解原料に添加したアルミニウム合金A390を、820℃で溶解し、温度780℃及び速度150mm/分の鋳造条件でホットトップ鋳造法により直径98mmの鋳塊に連続鋳造した。得られた鋳塊の組織を、図1及び図2に示す。Ca無添加の鋳塊（図1）では初晶Siが50 $\mu$ mであるのに対し、P及びCaを併用添加した鋳塊（図2）では、初晶Siが著しく20 $\mu$ mと微細化していることが判る。

【0029】実施例4：約80ppmのPを含有するアルミニウム合金A390（Si：17重量%，Cu：4.5重量%，Mg：0.6重量%，残部Al）をルツボ炉で溶解した後、Caを添加することなく内径18mm※

30※mm及び高さ90mmの金型に鋳造した。残った溶湯にAl-5%Ca母合金をCa換算で100ppm添加し、合金溶湯を800℃の温度で種々の時間保持した後、同様の金型に鋳造した。得られた鋳塊について、Ca含有量及びP含有量を分析し、分析結果と初晶Siの粒径との関係を調査した。調査結果を示す表3から明らかなように、P処理のみ（Ca添加前）で微細化を図った試験番号8に比較して、Ca添加後の合金溶湯を5～120分保持した後で鋳造した試験番号9～12では、初晶Siが著しく微細化していた。また、Ca含有量は、保持時間の経過と共に減少する傾向を示した。しかし、Ca含有量が6ppmを下回らず且つP/Ca比が6以下に維持されている限り、P及びCaの共存による初晶Siの微細化作用が維持された。

【表3】

表3： 初晶Siの微細化に及ぼすCa添加及び保持時間の影響

試験番号	Ca添加後の保持時間	P 分析値 (ppm)	Ca分析値 (ppm)	初晶Siの粒径	P/Ca比	適用
8	Ca添加前	80	2	30 $\mu\text{m}$	40	比較例
9	5分	78	80	13	1.0	実施例
10	30	81	55	15	1.5	"
11	60	75	37	18	2.0	"
12	120	79	17	18	4.6	"

【0030】実施例5：約60ppmのPを含有するアルミニウム合金A390（Si：17重量％，Cu：4.5重量％，Mg：0.6重量％，残部Al）にCaを50ppm添加し、鋳造温度を760℃とする他は実施例4と同じ条件で鋳塊を製造した。得られた鋳塊におけるCa含有量及びP含有量を分析し、分析結果と初晶Siの粒径との関係を調査した。調査結果を示す表4において、試験番号13は、Caを添加することなくP処理のみで初晶Siの微細化を図った例であり、比較的粗\*

\*い初晶Siが生成している。これに対し、Ca添加した試験番号14～17では、保持時間の経過と共にCa含有量が低下する傾向にあるが、Ca含有量が6ppmを下回らない条件下では粒径20  $\mu\text{m}$ 以下の微細な初晶Siが生成していた。しかし、保持時間が390分と長くなったとき、Ca含有量の減少によってP/Ca比が7となり、それに伴ってCa及びPの共存作用が消失し、粗い初晶Siが生成した。

【表4】

表4： 初晶Siの微細化に及ぼすCa添加及び保持時間の影響

試験番号	Ca添加後の保持時間	P 分析値 (ppm)	Ca分析値 (ppm)	初晶Siの粒径	P/Ca比	適用
13	Ca添加前	63	1	32 $\mu\text{m}$	63	比較例
14	5分	57	42	10	1.4	実施例
15	30	60	36	15	1.7	"
16	60	52	31	20	1.7	"
17	390	55	8	40	7	比較例

【0031】実施例6：約60ppmのPを含有するアルミニウム合金A390（Si：17重量％，Cu：4.5重量％，Mg：0.6重量％，残部Al）にCaを200ppm添加し、鋳造温度を760℃とする他は※

※実施例4と同じ条件で鋳塊を製造した。得られた鋳塊におけるCa含有量及びP含有量を分析し、分析結果と初晶Siの粒径との関係を調査した。

【表5】

表5： 初晶Siの微細化に及ぼすCa添加及び保持時間の影響

試験番号	Ca添加後の保持時間	P 分析値 (ppm)	Ca分析値 (ppm)	初晶Siの粒径	P/Ca比	適用
18	Ca添加前	60	5	35 $\mu$ m	12	比較例
19	5分	61	180	43	0.3	"
20	60	67	140	28	0.5	"
21	120	68	109	20	0.6	実施例
22	480	48	70	10	0.7	"

【0032】調査結果を示す表5において、試験番号18は、Caを添加することなくP処理のみで初晶Siの微細化を図った例であり、比較的粗い初晶Siが生成している。Ca含有量は、保持時間の経過と共に低下する傾向にあった。しかし、保持時間が短くCa含有量が180ppmと高い試験番号19では、重量比P/Caが0.6より低く、P処理の作用を打ち消し、むしろ粒径の大きな初晶Siが生成した。また、同じ溶湯を760℃に60分間保持した試験番号20では、Ca含有量が140ppmを超えており、依然として重量比P/Caが0.6より低く、初晶Siが粗く、Ca及びPの共存による微細化作用がみられなかった。保持時間が120分になったとき、Ca含有量が109ppmまで低下し、重量比P/Caが0.6となり、Ca及びPの共存による微細化作用が発現し、微細な初晶Siが生成した。

【0033】実施例7：Si：15重量％，Cu：3.5重量％，Mg：0.5重量％，残部Alの組成をもつアルミニウム合金を溶解し、鑄造温度760℃で金型に鑄造した。鑄塊の組織に与える影響をCa添加の有無について調査した。図3は、Caを添加せず、P含有量65ppm及びCa含有量1ppmでP/Ca比65の合金溶湯から得られた鑄塊の組織を示す。他方、図4は、この合金溶湯にCaを添加し、P含有量68ppm及びCa含有量47ppmでP/Ca比1.4に調整した合金溶湯から得られた鑄塊の組織を示す。図3と図4との比較から明らかなように、Ca無添加の場合に初晶Siが30 $\mu$ mと粗いが、Ca添加によって初晶Siが10 $\mu$ mと著しく微細化されていることが判る。

\*【0034】実施例8：約60ppmのPを含有するアルミニウム合金A390（Si：17重量％，Cu：4.5重量％，Mg：0.6重量％，残部Al）を50kgのルツボ炉で820℃に溶解し、温度780℃及び速度150mm/分の鑄造条件でホットトップ鑄造法によって直径98mmの鑄塊を製造した。この場合、一部の溶湯はCa無添加で鑄造し、残りの溶湯はCa添加後に鑄造した。Caは、Al-5％Ca合金を使用して添加量が20ppmとなるように鑄造中の湯溜り部に連続的に添加した。鑄塊のCa含有量及びP含有量を分析し、分析結果と初晶Siの粒径との関係を調査した。Caを添加することなくP処理のみで初晶Siを微細化した鑄塊（図5）は、P含有量58ppm及びCa含有量1ppm以下でP/Ca比>58の合金溶湯から鑄造されたものであり、45 $\mu$ mの粒径をもつ初晶Siが生成していた。P含有量61ppm及びCa含有量17ppmでP/Ca比3.2に調整した図6の鑄塊には、粒径18 $\mu$ mの初晶Siが生成していた。

【0035】また、A390合金について実施例1と同じ金型を使用し、Ca含有量、P含有量及びP/Ca比を種々変更し、それぞれが初晶Siの粒径に与える影響を調査した。調査結果を示す表6において、本発明で規定した範囲を外れる条件に印\*を付した。表6から明らかなように、Ca含有量を6ppm以上の範囲に、P含有量を40ppm以上の範囲に、且つP/Caを重量比で0.6～6の範囲に維持するとき、初めて粒径が20 $\mu$ mの初晶Siが生成することが判る。

【表6】

\*



15  
表6: Ca含有量, P含有量及びP/Ca比と初晶Siの粒径との関係

試験 番号	P 分析値 (ppm)	Ca分析値 (ppm)	P/Ca比	初晶Siの粒径 ( $\mu\text{m}$ )	適 用
23	115	14	8.2*	35	比較例
24	118	32	3.7	15	実施例
25	121	110	1.1	15	"
26	68	8	8.5*	30	比較例
27	34*	45	0.8	33	"
28	35*	22	1.6	45	"
29	45	91	0.5*	40	"
30	58	113	0.5*	35	"

【0036】以上の試験番号1～30及び図1～6について、Ca含有量、P含有量及びP/Ca比で初晶Siの粒径を整理したところ、図7に示す関係が成立していた。なお、図7におけるAE及びEDは、前述したように鋳造性から設定される境界線であり、AEより上及びEDより右側の部分でも重量比P/Ca=0.6～6.0の条件が満たされる限り初晶Siの微細化は達成される。しかし、溶湯の粘度が著しく上昇し、湯境い等の鋳造欠陥が生じ易くなる。Ca含有量=6～120ppm、P含有量=40～130ppm及びP/Ca比=0.6～6.0の条件を満足する領域A-B-C-D-E-Aでは、粒径が20 $\mu\text{m}$ 以下の初晶Siが安定して生成している。これは、初晶Siの品出に有効な核であるCa-P化合物が均一に分散していることに由来するものと推察される。他方、Aより左、CDより右及びBCより下の領域では、初晶Siが20 $\mu\text{m}$ を超える大きな粒径になっている。P/Ca比が0.6未満或いは6を超える領域では、Ca-P系の結晶核が不足するか不適であり、初晶Siの微細化が図られていない。また、領域B-C-Oでは、Ca-P系の結晶核が少なく、初晶Siの微細化が達成されていないと推察される。

【0037】また、アルミニウム合金A390の溶湯を760℃に保持した時間との関係でCa含有量を整理したところ、図8に示すように保持時間の経過に応じてCa含有量が低下していた。図8において、20ppmのCaを添加したときのCa含有量の経時変化を印□で、50ppmのCaを添加したときのCa含有量の経時変化を印+で、100ppmのCaを添加したときのCa含有量の経時変化を印◇で示す。Ca含有量の低下傾向\*50

\*は、アルミニウム合金溶湯の保持温度を800℃にしたとき、図9に示すように変わる。図9を図8と対比するとき、保持温度の上昇によって短時間でCa含有量が低下していることが判る。

【0038】したがって、各種アルミニウム合金についてCa含有量の経時変化を溶湯保持温度との関係で予め把握しておくとき、保持時間の調整によって必要とするCa含有量及びP/Ca比をコントロールすることができる。たとえば、各種P含有量のアルミニウム合金A390について、溶湯保持温度を760℃に設定したとき、図10に示すようにCa含有量が経時的に低下する。図10のCa=115の直線は、P含有量(69～76ppm)に拘らず、少なくとも重量比P/Caが0.6以上になる限界のCa含有量を、Ca=11.5の直線は同様にP含有量(63～69ppm)に拘らず、少なくとも重量比P/Caが6.0以下になる限界のCa含有量を示す。したがって、この二つの直線の間にCa量があるとき、図7で直線ABとCDの間にある重量比P/Ca=0.6～6.0の関係が満足される。

【0039】Ca含有量が多い場合、初晶Siの微細化効果は得られないが、溶湯保持によりCa含有量が115ppm以下に減少するに伴って微細化効果が発現している。同様に適量のCaが含有されていても、溶湯保持によりCa含有量が11.5ppmより少なくなると、微細化効果が得られなくなる。すなわち、重量比P/Caが0.6～6.0の範囲になるようなCa含有量にあるときに鋳造することによって、Ca及びPの共存効果が発揮され、初晶Siの微細化が行われる。鋳造温度は、主としてSi含有量をベースにして定められる。S

i含有量が高いほど、初晶Siを微細化するため鑄造温度を高く設定する。Si含有量及び鑄造温度は、図11に示すように初晶Siの微細化に影響を与える。鑄造温度は、具体的にはAl-Si二元系状態図の液相線よりも70℃以上の高い温度に設定する。しかし、鑄造温度が高くなりすぎると、Caの消耗が激しくなり、Ca含有量を目標値にコントロールすることが難しくなる。そのため、鑄造温度の上限は、液相線+170℃にすることが好ましい。

【0040】図11において、23%Si合金を840度で鑄造した場合を△印で示している。これは、760℃及び800℃で鑄造した場合、初晶Siが45~50μmと粗かったのに対し、840℃で鑄造した場合は30μmと改良効果があるものの、13~21%のSiを含む合金の場合のように初晶Siの大きさを20μm以下に制御することができなかったことを示している。図12は、重量比P/Ca=0.6~6.0の条件下でPを40~130ppm及びCaを6~120ppmを含有させたAl-15~23%Si合金を鑄造したときに得られた結果を、初晶Siの粒径及びSi含有量について整理したものである。なお、このときの鑄造温度は、各合金の液相線+(70℃~170℃)に設定した。

【0041】Si含有量が15~21%のとき、何れも初晶Siが20μm以下に微細化されている。これに対し、Al-23%Si合金では、P含有量、Ca含有量、重量比P/Ca、鑄造温度等を調整しても、Ca添加による初晶Siの微細化効果はみられないもの、初晶Siの粒径を20μm以下に制御することができなかった。このことから、Si含有量の上限が21%に規定される。Si含有量が21%を超える過共晶Al-Si合金では、一般的にいて初晶Siの微細化が難しい。しかし、Caを添加することによって、P単独添加の場合に比較して初晶Siが微細化されていることから、その程度は異なるものの21%以下のSiを含有する合金の場合と同じ原理に基づいているものと考えられる。このようにして鑄造直前の状態におけるCa含有量及びP含有量をそれぞれ6~120ppm及び40~130ppmの範囲に且つP/Caの重量比を0.6~6の範囲に調整したアルミニウム合金溶湯を鑄造するとき、初晶Siの粒径が20μm以下の微細な鑄造組織をもつ鑄塊が得られる。この鑄塊は、微細な初晶Siに起因して加工性、切削性、耐摩耗性等の優れたものである。

【0042】実施例9：加工性を評価するため、Si：15重量%、Cu：3.5重量%、Mg：0.5重量%、残部Alの組成をもつ合金に対し、一方はPのみを、他方はP及びCaを添加してDC鑄造した。得られたDC鑄塊を500℃に5時間加熱する均熱処理を施した後、直径14mm及び長さ21mmの円柱状の試験片を多数切り出し、400トンプレスを使用して温度450℃及び速度25mm/秒の条件下で据込み試験を行

た。なお、潤滑剤として窒化硼素を使用した。その他の条件は、日本塑性学会冷間鍛造分科会冷間鍛造試験基準〔塑性と加工第22巻第241号(1981~2)第139頁参照〕に従った。試験結果から、P：71ppm及びCa：3ppmを含有する合金は、割れが発生しない限界の加工率、すなわち限界据込み率が約65%に留まっていた。他方、P：74ppm及びCa：55ppmを含有し初晶Siを10μmと微細化した合金では、限界据込み率が74%と著しく向上していた。

【0043】実施例8のA390合金鑄塊(図5及び図6)について、同様の条件下で据込み試験を行った。P：58ppm及びCa：1ppmを含有する合金の限界据込み率は、約63%であった。他方、P：61ppm及びCa：17ppmを含有し初晶Siを平均粒径15μmと微細化した合金では、限界据込み率が70%と著しく向上していた。この61ppm及びCa：17ppmを含み直径98mm及び長さ90mmのA390合金鑄塊を温度340℃、速度2m/分で直径20mmの丸棒に押し出した後、同じ据込み試験に供した。この試験片を切削した後、光学顕微鏡で組織を観察したところ、初晶Siの割れはほとんどみられなかった。また、押出し材の限界据込み率は、約88%と過共晶合金としては極めて高い値を示した。以上の据込み試験の結果から、Ca添加によって初晶Siが微細化され、合金の加工性が著しく向上していることが判る。

#### 【0044】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、Ca含有量、P含有量及びP/Caの重量比を規制することによって、粒径が小さい初晶Siが分散した微細な鑄造組織をもち、且つ鑄造欠陥の少ない過共晶Al-Si合金を得ている。この過共晶Al-Si合金は、その微細な鑄造組織に起因して加工性、切削性、耐摩耗性等に優れ、内燃機関用部品を始めとして耐摩耗性、耐熱性等が要求される用途に使用される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例3でP処理のみを施した溶湯から製造された鑄塊

【図2】 実施例3でCa及びPを共存させた溶湯から製造された鑄塊

【図3】 実施例7でP処理のみを施した溶湯から製造された鑄塊

【図4】 実施例7でCa及びPを共存させた溶湯から製造された鑄塊

【図5】 実施例8でP処理のみを施した溶湯から製造された鑄塊

【図6】 実施例8でCa及びPを共存させた溶湯から製造された鑄塊

【図7】 Ca含有量、P含有量及びP/Ca比と初晶Siの粒径の関係

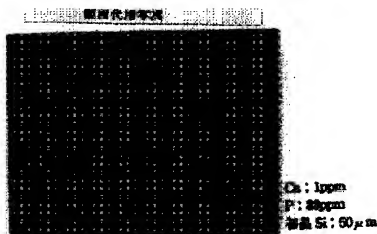
【図8】 溶湯を760℃に保持したときのCa含有量

の経時変化

【図9】 溶湯を800℃に保持したときのCa含有量の経時変化

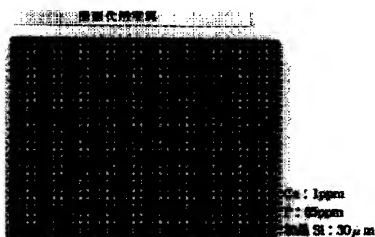
【図10】 各種P含有量の溶湯を760℃に保持した

【図1】



写 真

【図3】



写 真

【図5】



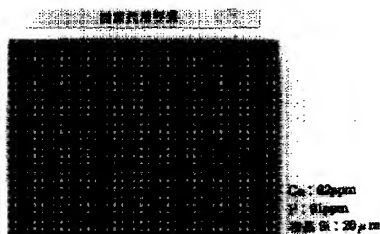
写 真

ときのCa含有量の経時変化と初晶Si結微細化挙動

【図11】 Si含有量及び鋳造温度が初晶Siの微細化に与える影響

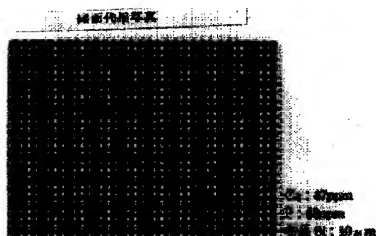
【図12】 Si含有量と初晶Siの粒径

【図2】



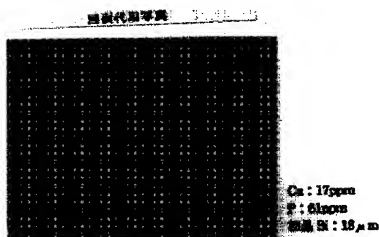
写 真

【図4】



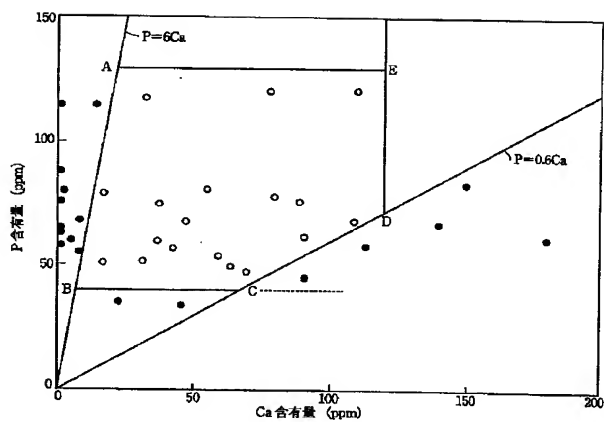
写 真

【図6】

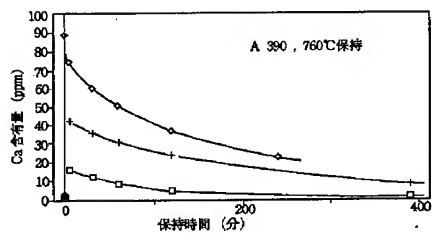


写 真

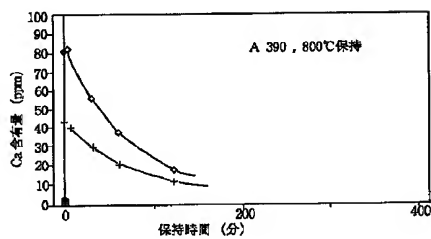
【図7】



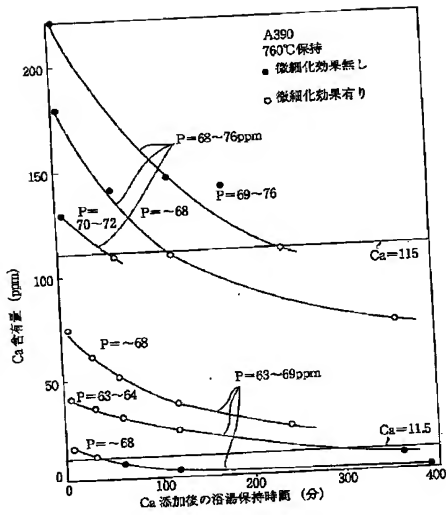
【図8】



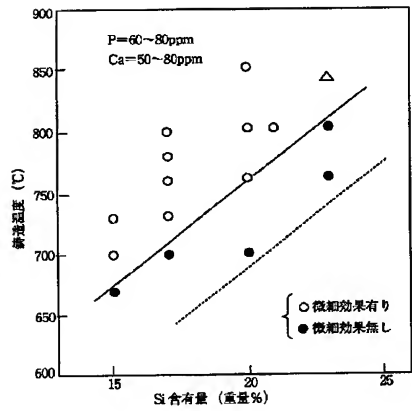
【図9】



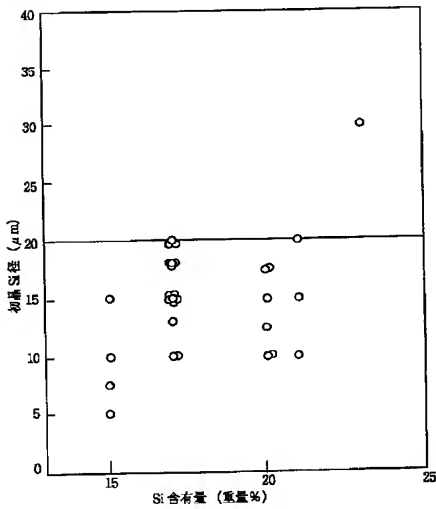
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 昭男  
静岡県庵原郡蒲原町蒲原 1 丁目34番 1 号  
株式会社日軽技研内

(72)発明者 北岡 山治  
静岡県庵原郡蒲原町蒲原 1 丁目34番 1 号  
株式会社日軽技研内

(72)発明者 鷲坂 栄吉  
静岡県庵原郡蒲原町蒲原 1 丁目34番 1 号  
株式会社日軽技研内

**PAT-NO:** JP406158210A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 06158210 A  
**TITLE:** HYPER EUTECTIC AL-SI  
ALLOY HAVING EXCELLENT  
WORKABILITY AND  
MANUFACTURE THEREOF  
**PUBN-DATE:** June 7, 1994

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NAWATA, SUSUMU	
AOKI, KAZUO	
HASHIMOTO, AKIO	
KITAOKA, YAMAJI	
SAGISAKA, EIKICHI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NIPPON LIGHT METAL CO LTD	N/A
NIKKEI TECHNO RES CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP04244259  
**APPL-DATE:** August 19, 1992

**INT-CL (IPC):** C22C021/02 , B22D027/20 , C22C001/02

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To improve the workability and the machinability of a hyper eutectic Al-Si alloy by making primary crystal Si fine.

**CONSTITUTION:** This hyper eutectic Al-Si alloy contains 13-21wt.% Si, 6-120ppm Ca and 40-130ppm P and is adjusted to the range of 0.6-6 by wt. ratio in P/Ca. Further, the grain diameter of the primary crystal Si is made to be  $\leq 20 \mu\text{m}$ . The wt. ratio P/Ca of P and Ca contained in the molten hyper eutectic Al-Si alloy is adjusted so as to become in the range of 0.6-6 in the condition just before casting to cast the molten metal. The wt. ratio P/Ca is adjusted by the operational condition of component adjustment of melting raw material, adding wts. and adding times of P raw material and Ca raw material, alloy melting temp., holding temp. and time of the molten metal, degassing condition, casting temp., etc. By a multiplier effect of Ca and P, the primary crystal Si is made fine and the hyper eutectic Al-Si alloy having good workability, machinability and wear resistance is obtd.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO&Japio